

REMOÇÃO DE CHUMBO(II) EM SISTEMAS CONTÍNUOS POR CARVÃO ATIVADO COM VAPOR

Cristiane Imenes de Campos Bueno Zanin e Flávia Camargo Alves Figueiredo

Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6066, 13083-970 Campinas – SP, Brasil

Wagner Alves Carvalho*

Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Rua Santa Adélia, 166, 09210-170 Santo André – SP, Brasil

Recebido em 20/10/08; aceito em 26/5/09; publicado na web 6/11/09

LEAD(II) REMOVAL IN CONTINUOUS SYSTEMS BY VAPOR ACTIVATED CARBON. Fixed-bed column studies were undertaken to evaluate the performance of a commercial Brazilian activated carbon in removing Pb(II) from aqueous environment. Breakthrough points were found out for the metal adsorption by varying different operating parameters like feed concentrations (10 and 20 mg L⁻¹) and bed heights (0.5, 1.5 and 2.8 cm). A good agreement was observed between the experimental data and the values predicted by the bed depth service time (BDST) model. Regeneration of the exhausted columns was possible with HCl, and the adsorption capacity was maintained after three adsorption-desorption cycles.

Keywords: activated carbon; lead(II); column adsorption.

INTRODUÇÃO

Os metais potencialmente tóxicos são largamente utilizados na indústria, particularmente na laminação de metais. Alguns deles também estão presentes em determinados pesticidas e até mesmo em medicamentos. São ainda usados em pigmentos, esmaltes, tintas e corantes. Em virtude deste vasto espectro de utilidades, os metais aportam em sistemas aquáticos por várias fontes e espécies diferentes.^{1,2}

Dentre os metais pesados mais preocupantes, por sua alta toxicidade e larga utilização, cita-se o chumbo.^{3,4} Geralmente, o chumbo não constitui um problema ambiental até que venha a se dissolver e produzir a forma iônica, cuja espécie mais estável é a divalente, encontrada naturalmente na forma de galena (PbS).⁵ A contaminação humana por chumbo é relatada desde a antiguidade. Em 2001, no Brasil, noticiou-se largamente a contaminação por chumbo das águas do Rio Ribeira de Iguape, nos estados de São Paulo e Paraná, e de moradores da região, devido a atividades desde 1920 de uma mineradora de chumbo que encerrou suas atividades em 1996, mas manteve rejeitos nas margens do rio.⁶ O limite máximo de descarte de chumbo em corpos receptores permitido pela legislação é de 0,5 mg L⁻¹ (Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, Resolução nº 357/2005).

Dentre os vários processos de tratamento para efluentes contaminados por metais, é mais frequente a precipitação de óxidos hidratados pela adição de hidróxido de cálcio ou de soda cáustica. Embora este método seja relativamente simples e barato, tem como principais desvantagens: a geração de um grande volume de lodo a ser descartado no final do processo; dependendo do metal e das condições de precipitação, é impossível atingir a concentração limite de poluentes permitida por lei; são necessários longos tempos de decantação e/ou filtração das partículas gelatinosas de hidróxidos dos metais pesados, mesmo na presença de coagulantes e floculantes próprios; ocorre um aumento considerável da alcalinidade do efluente.⁷ Além disso, esse processo não se mostra eficaz para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados, principalmente em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de remoção resultantes do processo.⁸ Portanto, existe a necessidade de um tratamento estratégico, que seja simples

e robusto, direcionado a recursos viáveis e adequados a problemas locais.^{9,10} O uso de materiais naturais, abundantes e de baixo custo, é uma alternativa bastante explorada.^{11,12} Mesmo com pequenas modificações estruturais, estes materiais ainda demonstram viabilidade de uso, uma vez que estas alterações levam a aumentos consideráveis na capacidade de retenção.^{13,14} O carvão ativado figura como potencial candidato, principalmente quando consideramos que o Brasil é um país com elevado potencial de produção de carvão, tanto a partir de madeiras de reflorestamento quanto de resíduos agrícolas.¹⁵

Em trabalho recente, avaliamos a capacidade de retenção de chumbo(II) presente em meio aquoso por dois carvões ativados brasileiros, produtos comerciais fornecidos pela Brascarbo Agroindustrial Ltda. (Paraná, Brasil).¹⁶ Os resultados indicaram que o equilíbrio foi atingido nos primeiros 5 min de contato entre o adsorvente e o efluente, com uma capacidade máxima de adsorção superior a 69 mg g⁻¹ para o carvão ativado com vapor (CarboActiv V-plus). Estes resultados, aliados à capacidade de dessorção do metal adsorvido, permitiram prever a possibilidade de utilização deste carvão em sistemas contínuos, nos quais o material é testado em colunas de adsorção, efetuando-se ciclos de adsorção/dessorção consecutivos. Embora os testes em batelada forneçam informações úteis para a remoção de contaminantes específicos, os estudos com colunas de adsorção correspondem à maioria das aplicações práticas do processo de adsorção no tratamento de efluentes.¹⁷

Neste trabalho, avaliamos a capacidade de retenção de chumbo(II) presente em meio aquoso pelo carvão CarboActiv V-plus, obtendo a curva de ruptura no processo de adsorção em colunas, bem como a realização de ciclos de adsorção/dessorção.

PARTE EXPERIMENTAL

O carvão comercial utilizado como adsorvente foi fornecido pela Brascarbo Agroindustrial Ltda. (Paraná, Brasil) e identificado como CarboActiv V-plus. O carvão foi utilizado sem qualquer tratamento prévio. Trata-se de um carvão ativado com vapor d'água a 800 °C. Segundo laudo fornecido pelo fabricante, a granulometria deste carvão corresponde a 97,6% do sólido passante na malha 325 mesh, enquanto o seu número de iodo é de 975 mg g⁻¹ e o teor de cinzas, de 2,4%. Uma caracterização complementar deste material foi apresentada em trabalho anterior.¹⁶ O carvão possui comportamento anfótero, com ponto de carga zero em pH

*e-mail: wagner.carvalho@ufabc.edu.br

10,5. Dentre os grupos funcionais ácidos de superfície, tem-se ampla predominância de grupos carboxílicos. A área superficial é de 872 m² g⁻¹, com raio médio dos microporos em torno de 6,0 Å.

Avaliação da adsorção de Pb(II) em leito fixo

Os estudos de adsorção foram realizados em colunas com 1 cm de diâmetro e 5 cm de comprimento. Tipicamente foi utilizada uma massa do carvão em pó igual a 0,3 g, o que corresponde a uma profundidade de 0,5 cm. Posteriormente, foi avaliado o comportamento de colunas contendo 0,5 e 0,7 g de carvão, o que corresponde às profundidades de 1,5 e 2,8 cm, respectivamente.

Uma bomba peristáltica Ismatec, com uma vazão volumétrica de 1 mL min⁻¹ (~0,19 m³ m⁻² h⁻¹) possibilitou o controle da passagem das soluções de Pb(II) pela coluna. As concentrações iniciais das soluções foram de 100, 20 e 10 mg L⁻¹. Alíquotas foram recolhidas em certos intervalos de tempo e filtradas em filtro Millex-HV com membrana de PVDF, 0,45 µm de diâmetro de poros e 13 mm de diâmetro, acoplado a uma seringa de vidro. A quantificação do metal em solução foi feita por espectrofotometria de absorção atômica (EAA), em um equipamento Perkin Elmer modelo Analyst 300, utilizando-se curva analítica preparada a partir de diluições de uma solução de Pb(II) contendo 1000 mg L⁻¹ (Titrisol®, Merck). Os resultados demonstraram uma resposta linear da absorbância em função da concentração na faixa de 1,0 a 20,0 mg L⁻¹, utilizada nas quantificações posteriores.

Os testes foram realizados à temperatura ambiente (~25 °C) e o pH da solução ficou em torno de 5,5. Um pHmetro digital Analyser modelo 300 M foi usado nas medidas de pH.

Avaliação da dessorção de Pb(II) em leito fixo e reciclagem da coluna

Após a exaustão do carvão ativado por Pb(II) foi necessário regenerar o material adsorvente para uso posterior. Sendo assim, foi avaliada a dessorção da coluna utilizando uma solução de HCl 1 mol L⁻¹. Alíquotas foram recolhidas em certos intervalos de tempo, filtradas e quantificadas. Após o término do processo a coluna foi lavada com água deionizada. Ciclos de adsorção/dessorção foram realizados para duas concentrações iniciais, 10 e 20 mg L⁻¹, e para as três massas de carvão avaliadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação inicial dos processos de adsorção e dessorção

Uma avaliação inicial, realizada com uma solução de Pb(II) de concentração 100 mg L⁻¹, permitiu verificar o comportamento do sistema tanto em relação à adsorção quanto à possibilidade de dessorção do Pb(II). Foi possível observar que a coluna pode operar durante cerca de 40 h, considerando-se um ponto de exaustão do leito em C/C₀ igual a 0,9. O ponto de ruptura (*breakpoint*), estabelecido quando C/C₀ for igual a 0,1, foi atingido em cerca de 3 h de operação. Já a dessorção mediada por tratamento com solução de HCl mostrou-se bastante eficiente, uma vez que o leito pode ser recuperado em um intervalo de tempo inferior ao de exaustão da coluna (após 6 h de tratamento C/C₀ era igual a 0,2).

Em semelhança ao que ocorreu nos testes em batelada,¹⁶ o uso de HCl 1 mol L⁻¹ permite a dessorção praticamente total do Pb(II) adsorvido no carvão. O equilíbrio foi atingido com o uso de cerca de 156 mL da solução de HCl.

Os resultados indicaram que a coluna apresenta elevada eficiência na retenção do Pb(II). A capacidade de retenção do carvão pode ser calculada a partir da curva de ruptura de (C₀ - C_t) em função do

tempo, onde C₀ é a concentração inicial de Pb(II) no efluente e C_t é a concentração em equilíbrio após o tempo t. A área abaixo da curva de ruptura corresponde à medida da capacidade de retenção e é dada pela Equação 1:

$$CL = V \int_0^T (C_0 - C_t) dt \quad (1)$$

onde CL é a capacidade de retenção do leito, V é a vazão de efluente e T é o tempo necessário para a exaustão total do adsorvente.

Os cálculos indicaram que CL corresponde a 10,4 mg g⁻¹. Este valor é muito próximo do valor identificado para a mesma concentração inicial de metal nos testes em batelada (12,7 mg g⁻¹).¹⁶ Portanto, os resultados demonstraram que o procedimento utilizado para os testes em colunas permitiu um aproveitamento adequado da capacidade de adsorção. Certamente valores inferiores àqueles obtidos no processo em batelada já seriam esperados. Quando em batelada, a suspensão é continuamente agitada e uma interação adequada entre as fases sólida e líquida é favorecida. Por outro lado, nas colunas as partículas do adsorvente estão em contato íntimo, o que dificulta a interação sólido-solução. Além disso, existe a possibilidade de formação de canais preferenciais para a percolação do líquido, o que resulta em um tempo de residência na coluna menor e uma interação menos efetiva entre o sólido e o metal. Diante destes resultados, promovemos um teste semelhante, substituindo a solução contendo 100 mg L⁻¹ de Pb(II) por soluções mais diluídas, com 10 e 20 mg L⁻¹, o que corresponde a uma situação mais realística de uso prático de colunas de adsorção.

Influência da massa de carvão

As curvas de ruptura obtidas com diversas massas de carvão e uma concentração inicial de Pb(II) de 10 mg L⁻¹ são apresentadas na Figura 1. De maneira semelhante, foram construídas as curvas de ruptura para uma concentração inicial de 20 mg L⁻¹ (Figura 2).

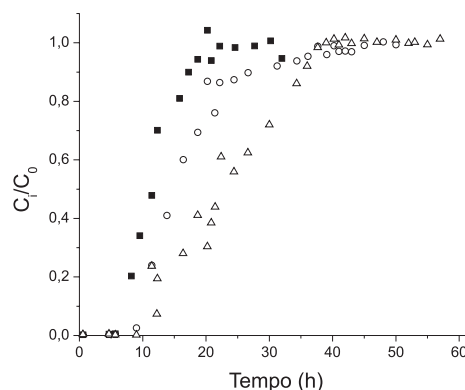


Figura 1. Curvas de ruptura para Pb(II) 10 mg L⁻¹ com diferentes quantidades de carvão: (■) 0,3 g, (○) 0,5 g, (△) 0,7 g

Os resultados relacionados aos pontos de exaustão e de ruptura estão resumidos na Tabela 1. É possível observar que as colunas podem operar durante intervalos de tempo elevados, atingindo 57 h até a exaustão para um sistema com 0,7 g de carvão. Nestas condições, o ponto de ruptura foi alcançado após 12 h de operação.

Vários modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para uso em colunas de adsorção.¹⁸ Dentre os modelos abordados, o modelo que correlaciona profundidade da coluna versus tempo de operação (*bed depth service time*, BDST), baseado na Equação de Bohart-Adams¹⁹ é largamente utilizado.^{20,21} O modelo de Bohart-Adams considera que o equilíbrio na coluna não é instantâneo, sendo que a velocidade de adsorção depende da fração de sítios de adsorção livres presente na superfície

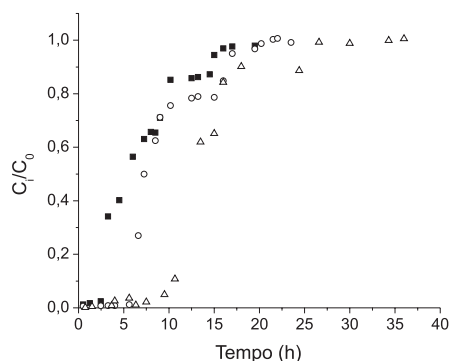


Figura 2. Curvas de ruptura para Pb(II) 20 mg L⁻¹ com diferentes quantidades de carvão: (■) 0,3 g, (○) 0,5 g, (△) 0,7 g

Tabela 1. Pontos de exaustão e de ruptura em função da concentração inicial de Pb(II) e da massa de carvão

C ₀ (mg L ⁻¹)	Massa de carvão (g)	Ponto de Exaustão (h)	Ponto de Ruptura (h)
10	0,3	32	7
	0,5	50	8
	0,7	57	12
20	0,3	20	3
	0,5	24	4
	0,7	36	10

do adsorvente. Este modelo pode ser representado pela Equação 2:¹⁹

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_B} - 1\right) = \ln(e^{KN_0(X/V)} - 1) - KC_0t \quad (2)$$

onde C₀ é a concentração inicial do soluto (mg L⁻¹), C_B é a concentração desejada do soluto no ponto de ruptura (mg L⁻¹), K é uma constante da faixa de adsorção (L mg⁻¹ h⁻¹), N₀ é a capacidade de adsorção (mg L⁻¹), X é a profundidade da coluna (cm), V é a velocidade linear do fluxo de alimentação da coluna (cm h⁻¹), t é o tempo de operação da coluna (h).

A forma da Equação de Bohart-Adams, mostrada na Equação 2, pode ser usada para determinar o tempo de operação, t, de uma coluna com profundidade X, dados os valores de N₀, C₀ e K. Estes valores podem ser determinados pela operação de colunas, com uma velocidade de fluxo, V. Ajustando t=0 e resolvendo a Equação 2 para X temos a Equação 3:

$$X_0 = \frac{V}{KN_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_B} - 1\right) \quad (3)$$

onde X₀ representa a altura mínima da coluna necessária para produzir uma concentração de efluente C_B, também conhecida como altura crítica da coluna.

De acordo com Kumar e Bandyopadhyay,²⁰ pelo menos nove testes individuais de coluna devem ser feitos para coletar dados suficientes e necessários para utilizar a abordagem de Bohart-Adams. Entretanto, Hutchin²² propôs uma modificação neste modelo, identificada pela sigla BDST, a qual requer apenas três testes operacionais de coluna. A Equação de Bohart-Adams pode ser reescrita como:

$$t = aX + b \quad (4)$$

onde

$$a = \frac{N_0}{C_0V} \quad (5)$$

$$b = -\frac{1}{KC_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_B} - 1\right) \quad (6)$$

Portanto, os valores de N₀ e K podem ser facilmente calculados a partir da equação da reta obtida, conforme Equações 5 e 6. Os dados das curvas de ruptura foram tratados de acordo com este modelo, objetivando avaliar o tempo de operação necessário para atingir um valor pré-determinado de concentração do efluente. Este valor foi definido como sendo o limite estabelecido para descartes contendo Pb(II), de acordo com a Resolução 357 do CONAMA (2005), que é de 0,5 mg L⁻¹. A partir do modelo Bohart-Adams foram calculados os tempos teóricos previstos para saturação da coluna e para que fosse alcançado o valor limite da legislação ambiental. Os resultados foram comparados com os valores reais, observados em laboratório.

Além dos valores de K e N₀, também é possível avaliar a altura mínima da coluna (X₀) necessária para permitir uma concentração de efluente C_B igual a 0,5 mg L⁻¹, utilizando a Equação 3. Os parâmetros calculados a partir deste modelo estão relacionados na Tabela 2, enquanto uma comparação entre os tempos teóricos e práticos para se atingir uma determinada retenção é apresentada na Tabela 3.

Tabela 2. Parâmetros calculados a partir da Equação de Bohart-Adams

C ₀ (mg L ⁻¹)	Retenção (%)	a (h m ⁻¹)	b (h)	N ₀ (mg mL ⁻¹)	K (L h ⁻¹ mg ⁻¹)	R ²
10	10	4,25	2,330	3,24	-0,13	0,968
	90	5,52	6,579	4,22	-0,04	0,999
20	10	2,781	0,518	4,25	-0,35	0,871
	90	3,918	1,493	5,99	-0,12	0,999

Tabela 3. Tempos das curvas de ruptura observados e previstos com base nas constantes de Bohart-Adams

C ₀ (mg L ⁻¹)	Retenção (%)	X (cm)	t _{previsto} (h)	t _{observado} (h)
10	10	1,0	6,6	6,0
		1,5	8,7	9,5
		2,8	14,2	12,0
	90	1	12,1	12,0
		1,5	14,9	15,0
		2,8	22,0	22,0
20	10	1,0	3,3	2,5
		1,5	4,7	5,8
		2,8	8,3	8,0
	90	1,0	5,4	5,5
		1,5	7,4	7,3
		2,8	12,5	12,5

Podemos observar que os resultados obtidos experimentalmente estão de acordo com os valores previstos, o que comprova que o modelo utilizado é adequado para a previsão do comportamento da coluna, dentro da faixa de parâmetros estudados. Outras variáveis ainda poderiam ser consideradas. Por exemplo, variando-se a concentração inicial do metal ou a vazão do efluente é possível recalculer os coeficientes da curva conforme as Equações 7 e 8, respectivamente.⁸

$$a_n = a_o \left(\frac{C_o}{C_n}\right) \quad (7)$$

$$b_n = b_o \left(\frac{C_o}{C_n} \right) \left[\frac{\ln(C_n - 1)}{\ln(C_o - 1)} \right] \quad (8)$$

A capacidade de retenção do carvão pode ser calculada com o uso da Equação 3. Os valores são apresentados na Figura 3 e mostram pouca variação entre si. De maneira geral, observa-se uma pequena redução na capacidade de retenção com o aumento da massa de carvão, o que provavelmente está relacionado a problemas difusionais que são mais intensos na medida em que as colunas ficam maiores. Neste caso, a probabilidade de criação de caminhos preferenciais aumenta e, até mesmo, o contato íntimo do carvão com a fase líquida fica dificultado.

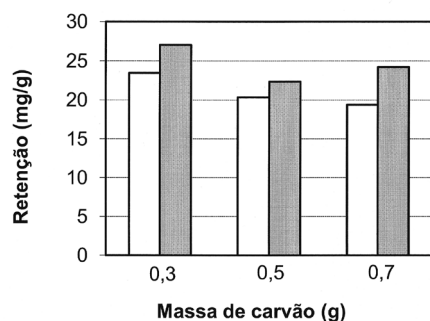


Figura 3. Resultados obtidos durante os cálculos de capacidade máxima de retenção para as concentrações iniciais estudadas: 10 mg L⁻¹ (branco) e 20 mg L⁻¹ (cinza)

Avaliação da dessorção de Pb(II) em leito fixo

As Figuras 4 e 5 indicam os resultados de dessorção obtidos para as concentrações iniciais de 10 e 20 mg L⁻¹, respectivamente.

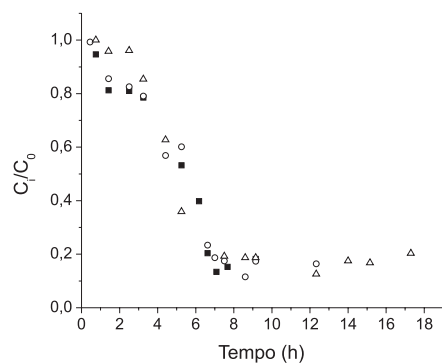


Figura 4. Primeira dessorção de Pb(II) para a concentração inicial de 10 mg L⁻¹ com diferentes quantidades de carvão: (■) 0,3 g, (o) 0,5 g, (Δ) 0,7 g

A dessorção mediada por tratamento com solução de HCl mostrou-se bastante eficiente, uma vez que o leito pode ser recuperado em um intervalo de tempo relativamente curto, tipicamente inferior ao tempo de operação da coluna observado durante o processo de adsorção. Para a concentração de 10 mg L⁻¹, com 0,3 e 0,5 g de carvão, após 6,5 h de tratamento um valor de C/C₀ igual a 0,2 foi atingido, enquanto que para 0,7 g de carvão foram necessárias 7,5 h. Em relação à concentração de 20 mg L⁻¹, para as duas massas inferiores de carvão foram necessárias 5 h de tratamento para se atingir o mesmo valor de C/C₀, enquanto que para 0,7 g foram necessárias 5,5 h. Em semelhança ao que ocorreu nos testes em batelada,¹⁶ o uso de HCl 1 mol L⁻¹ permitiu a dessorção pratica-

mente total do Pb(II) adsorvido no carvão. Também foi possível observar que o processo de dessorção é pouco dependente da massa de carvão presente na coluna, bem como da concentração inicial empregada no processo.

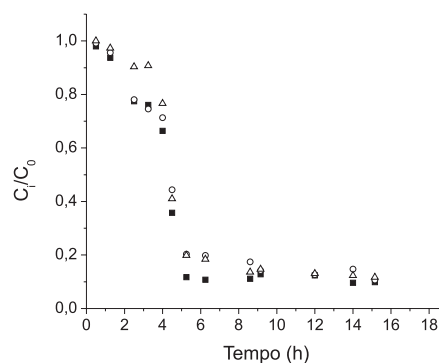


Figura 5. Primeira dessorção de Pb(II) para a concentração inicial de 20 mg L⁻¹ com diferentes quantidades de carvão: (■) 0,3 g, (o) 0,5 g, (Δ) 0,7 g

Ciclos de adsorção-dessorção

Com o intuito de estudar a eficiência do material adsorvente, tanto na recuperação como na regeneração do material, foram realizados três ciclos de adsorção-dessorção. A variação na capacidade de retenção ao longo dos ciclos é pequena, com valores inferiores a 1% de redução entre os ciclos. Este comportamento é observado de maneira semelhante para todas as massas de carvão e vazões estudadas e pode ser considerado como bastante satisfatório. Avaliando um sistema de remoção de Pb(II) por alumina em colunas de adsorção, Naiya *et al.*²³ identificaram uma redução de 13% na eficiência da coluna após os três ciclos acompanhados. Mesmo assim, os autores indicaram que este sistema apresenta um bom potencial para remoção em ciclos de adsorção-dessorção. Pehlivan *et al.*²⁴ observaram que um sistema contínuo de adsorção de Pb(II) por biossorbentes apresentou uma redução entre 20 e 25% após três ciclos de adsorção-dessorção. Uma elevada eficiência em ciclos foi observada por Sari e Tuzen²⁵ na retenção de Pb(II) e Cd(II) em biossorbentes, com apenas 2% de redução nos três primeiros ciclos e 10% em dez ciclos.

Portanto, o carvão CarboActiv V-plus utilizado neste trabalho demonstrou ser estável nas condições de uso, permitindo que tanto o processo de regeneração quanto os ciclos de adsorção-dessorção ocorram de modo eficiente.

CONCLUSÕES

O uso do carvão CarboActiv em processo de adsorção contínuo foi bastante satisfatório quando comparado com sistemas de adsorção semelhantes para o mesmo metal. Os resultados obtidos experimentalmente estão de acordo com os valores previstos pelo modelo utilizado, o que demonstra que a operação em coluna de adsorção com o carvão analisado leva a resultados práticos adequados, principalmente mediante o tratamento de soluções com baixa concentração. Já a dessorção com HCl se mostrou eficiente, uma vez que para ambas as concentrações de Pb(II) analisadas, o metal foi recuperado em um intervalo de tempo inferior àquele observado para exaustão da coluna. Os resultados obtidos para a capacidade máxima de retenção nos três ciclos de adsorção-dessorção foram bastante promissores, indicando que a coluna mantém a elevada capacidade de retenção de Pb(II) observada na primeira etapa de adsorção.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre: as curvas de ruptura obtidas com uma solução com concentração inicial de Pb(II) de 100 mg L⁻¹, as curvas de profundidade da coluna em função do tempo de serviço e também as capacidades máximas de adsorção nos três ciclos de adsorção-dessorção estudados, para as concentrações iniciais de Pb(II) de 10 e 20 mg L⁻¹ - Figuras 1S a 6S.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro concedido pelo CNPq (470458/04-6) e à Brascarbo Agroindustrial Ltda. que forneceu o carvão ativado utilizado como adsorvente neste trabalho. C. I. C. B. Zanin agradece à FAPESP pela bolsa concedida (05/04342-7)

REFERÊNCIAS

1. Manahan, S. E.; *Environmental Science and Technology*, Lewis Publishers: New York, 1997.
2. Gasselín, R. E.; Smith, R. P.; Hodge, H. C.; *Chemical Toxicology of Commercial Products*, Williams and Wilkins: London, 1984.
3. Sud, D.; Mahajan, G.; Kaur, M. P.; *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 6017.
4. Dorea, J. G.; Donangelo, C. M.; *Clin. Nutrition* **2006**, *25*, 369.
5. Baird, C.; *Química Ambiental*, 2ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.
6. Zambon, G. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.
7. Pansini, M.; *Miner. Deposita* **1996**, *31*, 563.
8. Goel, J.; Kadirvelu, K.; Rajagopal, C.; Garg, V. K.; *J. Hazard. Mater.* **2005**, *B125*, 211.
9. Dias, J. M.; Alvim-Ferraz, M. C. M.; Almeida, M. F.; Utrilla, J. R.; Polo, M. S.; *J. Environ. Manag.* **2007**, *85*, 833.
10. Dwivedi, C. P.; Sahu, J. N.; Mohanty, C. R.; Mohan, B. R.; Meikap, B. C.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *156*, 596.
11. Dal Bosco, S. M.; Jimenez, R. S.; Vignado, C.; Fontana, J.; Geraldo, B.; Figueiredo, F. C. A.; Mandelli, D.; Carvalho, W. A.; *Adsorption* **2006**, *12*, 133.
12. Dal Bosco, S. M.; Jimenez, R. S.; Carvalho, W. A.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281*, 424.
13. Carvalho, W. A.; Vignado, C.; Fontana, J.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *153*, 1240.
14. Fontana, J.; Riboldi, M. B.; Carvalho, W. A.; Vignado, C.; *Adsorpt. Sci. Technol.* **2007**, *25*, 673.
15. Stape, J. L.; Binkley, D.; Ryan, M. G.; *Forest Ecol. Manag.* **2008**, *255*, 920.
16. Carvalho W. A.; Bueno, C. I. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1911.
17. Issabayeva, G.; Aroua, M. K.; Sulaiman, N. M.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *155*, 109.
18. Lv, L.; Zhang, Y.; Wang, K.; Ray, A. K.; Zhao, X. S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *325*, 57.
19. Bohart, G. S.; Adams, E. Q.; *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 523.
20. Kumar, U.; Bandyopadhyay, M.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *129*, 253.
21. Bhakat, P. B.; Gupta, A. K.; Ayoob, S.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *139*, 286.
22. Hutchin, R. A.; *Am. J. Chem. Eng.* **1973**, *80*, 133.
23. Naiya, T. K.; Bhattacharya, A. K.; Das, S. K.; *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *333*, 14.
24. Pehlivan, E.; Altun, T.; Parlayici, S.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 982.
25. Sari, A.; Tuzen, M.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 1004.